10/731,986

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００１年１１月２７日

出願番号
Application Number: 特願２００１－３６０４３６

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００１－３６０４３６]

出願人
Applicant(s): 三菱化学株式会社

２００４年　４月１５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００４－３０３２１１１

【書類名】　特許願
【整理番号】　J07878
【提出日】　平成13年11月27日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　C07C 57/05
C07C 51/44
【発明の名称】　（メタ）アクリル酸の製造方法
【請求項の数】　7
【発明者】
【住所又は居所】　三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内
【氏名】　矢田　修平
【発明者】
【住所又は居所】　三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内
【氏名】　高崎　研二
【発明者】
【住所又は居所】　三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内
【氏名】　小川　寧之
【発明者】
【住所又は居所】　三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内
【氏名】　鈴木　芳郎
【特許出願人】
【識別番号】　000005968
【氏名又は名称】　三菱化学株式会社
【代理人】
【識別番号】　100103997
【弁理士】
【氏名又は名称】　長谷川　暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　035035

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【プルーフの要否】　要

【書類名】　　明細書

【発明の名称】　（メタ）アクリル酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　気相接触酸化反応により得られた（メタ）アクリル酸を含む反応生成ガスを水性吸収液と接触させて、ガス中の（メタ）アクリル酸を吸収液中に吸収する捕集工程、得られた（メタ）アクリル酸溶液から吸収液及び不純物を除去して粗（メタ）アクリルを取得する予備精製工程、及び減圧蒸留により（メタ）アクリル酸を留出させることを含む精製処理により粗（メタ）アクリル酸から精製された（メタ）アクリルを取得する精製工程の各工程を経て（メタ）アクリル酸を製造するに際し、予備精製工程及び／又は精製工程の真空源で発生する（メタ）アクリル酸を含む廃水を用いて重合禁止剤溶液を調製し、これを捕集工程以降の工程に供給することを特徴とする方法。

【請求項２】　精製工程の減圧源で発生する（メタ）アクリル酸を含む廃水として、減圧蒸留により精製された（メタ）アクリル酸を留出させる減圧蒸留塔の真空源で発生する廃水を用いることを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】　減圧源がスチームエジェクターであることを特徴とする請求項１又は２記載の方法。

【請求項４】　重合禁止剤として少なくとも金属化合物を用いることを特徴とする請求項１ないし３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】　重合禁止剤として少なくとも銅化合物を用いることを特徴とする請求項１ないし３のいずれかに記載の方法。

【請求項６】　重合禁止剤として少なくとも金属の炭酸塩または水酸化物を用いることを特徴とする請求項１ないし５のいずれかに記載の方法。

【請求項７】　重合禁止剤としてフェノール性化合物及びＮ－オキシル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも１種の有機化合物を用いることを特徴とする請求項１ないし６のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は気相接触酸化反応により得た（メタ）アクリル酸を含む反応生成ガスから、捕集、予備精製及び精製の各工程を経て、精製された（メタ）アクリル酸を製造する方法に関するものである。特に本発明は、反応生成ガス中の（メタ）アクリル酸から精製されたメタアクリル酸を収率よく回収する方法に関するものである。なお本明細書において（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸を意味する。

【０００２】

【従来の技術】

（メタ）アクリル酸の製造方法としては、対応するニトリル化合物を加水分解する方法などもあるが、現在では対応する炭化水素、すなわちプロピレン又はイソブチレンの気相接触酸化法が主として行われている。最近ではオレフィンの代りにより安価な対応するアルカンを原料とする気相接触酸化法も検討されている。

【０００３】

気相接触酸化法による（メタ）アクリル酸の製造では、先ず（メタ）アクリル酸を含む反応生成ガスを吸収溶剤、通常は水と接触させて、ガス中の（メタ）アクリル酸を（メタ）アクリル酸溶液として回収する。この溶液中には、（メタ）アクリル酸以外に、気相接触酸化に際して副生した種々の不純物、例えばアクリル酸の場合であれば、酢酸、マレイン酸、アクロレイン、フルフラール、ベンズアルデヒド、アセトンなども含まれている。この（メタ）アクリル酸溶液から精製された（メタ）アクリル酸を回収する方法はいくつも提案されているが、その主流をなしているのは（メタ）アクリル酸溶液から予備精製工程で吸収溶剤及び不純物の一部を除去して、実質的に（メタ）アクリル酸とその二量体その他の重質成分から成る粗（メタ）アクリル酸とし、次いでこれを精製工程で精製して所望の品位の製品とする方法である。

【０００４】

（メタ）アクリル酸は重合し易い物質なので、吸収溶剤には重合禁止剤を含有させておくことが一般に行われている。また予備精製工程及び精製工程でも必要に応じて重合禁止剤の添加が行われている。重合禁止剤としては、酸素などのガ

ス状物をはじめ、有機又は無機の各種の化合物が知られている。通常は酸素と有機又は無機の化合物とを併用することが多い。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

有機又は無機の化合物を重合禁止剤として用いる場合には、一般にこれらの化合物を溶液として用いる。例えば特開平１０－１７５２４号公報には、予備精製工程で（メタ）アクリル酸溶液から脱水蒸留により水を留去する際に得られる酢酸水溶液に、重合禁止剤として炭酸銅や水酸化銅のような銅化合物とハイドロキノンとを溶解して調製した溶液を用いることが記載されている。この方法により得られる重合禁止剤溶液は優れた性能を有しているが、予備精製工程において除去すべき酢酸成分を系内に持込んでおり、予備精製工程での精製負荷を増大させるという問題がある。従って本発明はこのような問題のない（メタ）アクリル酸の製造方法を提供しようとするものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、気相接触酸化反応により得られた（メタ）アクリル酸を含む反応生成ガスを水性吸収液と接触させて、ガス中の（メタ）アクリル酸を吸収液中に吸収する捕集工程、得られた（メタ）アクリル酸溶液から吸収液及び不純物を除去して粗（メタ）アクリル酸を取得する予備精製工程、及び減圧蒸留により（メタ）アクリル酸を留出させることを含む精製処理により粗（メタ）アクリル酸から精製された（メタ）アクリル酸を取得する精製工程の各工程を経て（メタ）アクリル酸を製造するに際し、精製工程及び／又は予備精製工程の減圧源で発生する（メタ）アクリル酸を含む廃水を用いて重合禁止剤溶液を調製し、これを捕集工程以降の工程に供給することにより、系内に精製負荷を増大させる不純物を持込むことなく、（メタ）アクリル酸の収率を改善することができる。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明では気相接触酸化及びそれに続く予備精製は常法により行えばよい。例えばアクリル酸であれば、プロピレンを直接アクリル酸にまで酸化する一段酸化

法、及びプロピレンを先ずアクロレインに酸化し、アクロレインをアクリル酸に酸化する二段酸化法が知られているが、いずれの方法によることもできる。気相接触酸化により生成したアクリル酸を含むガスは、水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として回収し、これから予備精製により水及び酢酸その他の不純物を除去して粗アクリル酸とする。これらの捕集及び予備精製工程も常法に従って行えばよい。例えば共沸蒸留により脱水したのち、更に蒸留して酢酸その他の低沸点成分を除去する方法によることができる。このようにして得られた粗（メタ）アクリル酸の純度は通常は少なくとも８５重量％以上であり、多くの場合に９０重量％以上である。この粗（メタ）アクリル酸の純度は、当然のことながら高い方が好ましい。この粗（メタ）アクリル酸に含まれている不純物は、（メタ）アクリル酸の二量体その他の重質成分であり、低沸点成分は実質上含まれていない。

【０００８】

この粗（メタ）アクリル酸は次いで精製工程で更に精製して所望の品位の（メタ）アクリル酸とする。精製方法はいくつも提案されているが、いずれの方法でも減圧蒸留により精製された（メタ）アクリル酸を塔頂留出物として取得している。プロセスによっては、精製工程においてこの減圧蒸留以外にも減圧蒸留により（メタ）アクリル酸を中間的な塔頂留出物として取得することがある。これらの減圧蒸留の真空源としては、一般にスチームエジェクターや水封式真空ポンプなどが用いられている。ところでこれらの真空源には、蒸留塔の凝縮器で凝縮しきれなかった、すなわち凝縮温度における蒸気圧相当の（メタ）アクリル酸が流入してくる。従ってスチームエジェクターの凝縮器からの廃水など、真空源から排出される廃水には（メタ）アクリル酸が溶解している。しかしこの廃水には、（メタ）アクリル酸にとって不純物となるようなものは殆んど含まれていない。

【０００９】

本発明ではこの廃水を重合禁止剤を溶解する溶剤として用いる。これにより廃水中の（メタ）アクリル酸を製品として回収することができ、しかも精製系の負荷を増加させることもない。重合禁止剤としては公知の有機、無機の各種のものを用いることができる。例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエー

テル、ピロガロール、カテコール及びレゾルシンのようなフェノール性化合物を用いることができる。また、第３ブチルニトロオキシド、２，２，６，６－テトラメチル－４－ヒドロキシピペリジン－１－オキシル、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル、４，４′，４″－トリス－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシル）フォスファイトのようなＮ－オキシル化合物を用いることもできる。

【００１０】

種々の金属化合物も重合禁止剤として用いることができるが、最も一般的なのは金属塩である。例えば塩化第２銅、酢酸銅、炭酸銅、アクリル酸銅のような銅塩や、酢酸マンガン、オクタン酸マンガンなどのマンガン化合物が用いられる。本発明では安価な炭酸銅又は水酸化銅を用いるのが好ましい。これらは水には不溶であるが真空源からの廃水には容易に溶解する。これは溶存している（メタ）アクリル酸と反応して（メタ）アクリル酸塩を形成するためと思われる。廃水に対する銅化合物の添加量は任意であるが、通常は１重量ｐｐｍ～１０重量％である。なお、精製工程の真空源から得られる（メタ）アクリル酸を含む廃水の代りに、予備精製工程の真空源、例えば酢酸その他の低沸点成分を除去する軽沸蒸留塔の真空源で発生する廃水を用いることもできる。しかし、この廃水中には（メタ）アクリル酸以外に酢酸も溶解しており、かつ（メタ）アクリル酸の濃度も通常は低いので、上述の精製工程の真空源の廃水を用いるのが好ましい。

【００１１】

真空源からの（メタ）アクリル酸を含む廃水を用いて調製された重合禁止剤溶液は、主として反応生成ガスを捕集する吸収液に添加する。これにより真空源の廃水中の（メタ）アクリル酸が精製系に供給されることになり、（メタ）アクリル酸の収率を向上させることができる。

【００１２】

【実施例】

図１に示す、捕集塔（Ａ）、脱水塔（Ｂ）、軽沸除去塔（Ｃ）、精製塔（Ｄ）及び熱分解塔（Ｅ）から成る装置を用いて、プロピレンの気相接触酸化反応により得られたアクリル酸を含む反応生成ガスから精製されたアクリル酸を取得する

場合を例にとって本発明を更に具体的に説明する。捕集塔（Ａ）に反応生成ガスを供給し、塔頂からガス中のアクリル酸１ｋｇに対して約０．６ｋｇの水を流下させてアクリル酸を吸収させる。捕集塔（Ａ）からは水１リットルにつきアクリル酸約１．７ｋｇを含むアクリル酸溶液を抜出して脱水塔（Ｂ）に供給する。また、捕集塔には重合禁止剤溶液を供給して、塔内の重合禁止剤濃度が一定に保たれるようにする。脱水塔（Ｂ）では共沸剤を用いて共沸蒸留し、塔頂から流出したガスは凝縮器で凝縮させ、凝縮液は成層分離させて水は系外に排出し、共沸剤は塔に戻す。脱水塔の塔底液は次いで軽沸除去塔（Ｃ）に供給され、減圧下に蒸留して酢酸その他のアクリル酸よりも低沸点の成分を実質上全量留出させる。この蒸留は、通常は軽度の減圧下に行い、アクリル酸ができるだけ留出しないように行うのが好ましい。軽沸除去塔（Ｃ）の塔底液は精製塔（Ｄ）に供給し、塔頂圧力２０～３０ｍｍＨｇの減圧下に蒸留して精製されたアクリル酸を留出させる。精製塔（Ｄ）の真空源としてはスチームエジェクターを用いる。

【００１３】

精製塔（Ｄ）の塔底液は熱分解塔（Ｅ）に供給し、塔頂から留出するアクリル酸を含む軽沸留分は軽沸除去塔（Ｃ）に供給し、重質成分は系外に排出する。上記のプロセスで１００００ｋｇ／Ｈｒの生産量で精製されたアクリル酸を生産する場合、精製塔（Ｄ）の真空源のスチームエジェクターの凝縮水（アクリル酸濃度１０重量％）に炭酸第二銅又は酢酸マンガンを６０００重量ｐｐｍ、ハイドロキノンを５重量％となるように溶解して調製した重合禁止剤溶液を捕集塔（Ａ）に４００ｋｇ／Ｈｒで供給すると、反応生成ガス中のアクリル酸に対して９６．６％の収率で精製されたアクリル酸を取得することができる。これに対して、脱水塔の塔頂から得られる廃水（酢酸濃度１０重量％）に炭酸第二銅又酢酸マンガンを６０００重量ｐｐｍ、ハイドロキノンを５重量％となるように溶解して調製した重合禁止剤溶液を４００ｋｇ／Ｈｒで供給した場合には、精製アクリル酸の収率は９６．１％に止まる。

【図面の簡単な説明】

【図１】

図はアクリル酸の製造プロセスのフローシートの１例である。

【符号の説明】

A　捕集塔

B　脱水塔

C　軽沸除去塔

D　精製塔

E　熱分解塔

1　反応生成ガス導入管

2　吸収水導入管

3　重合禁止剤溶液導入管

4　留出水排出管

5　留出軽沸物排出管

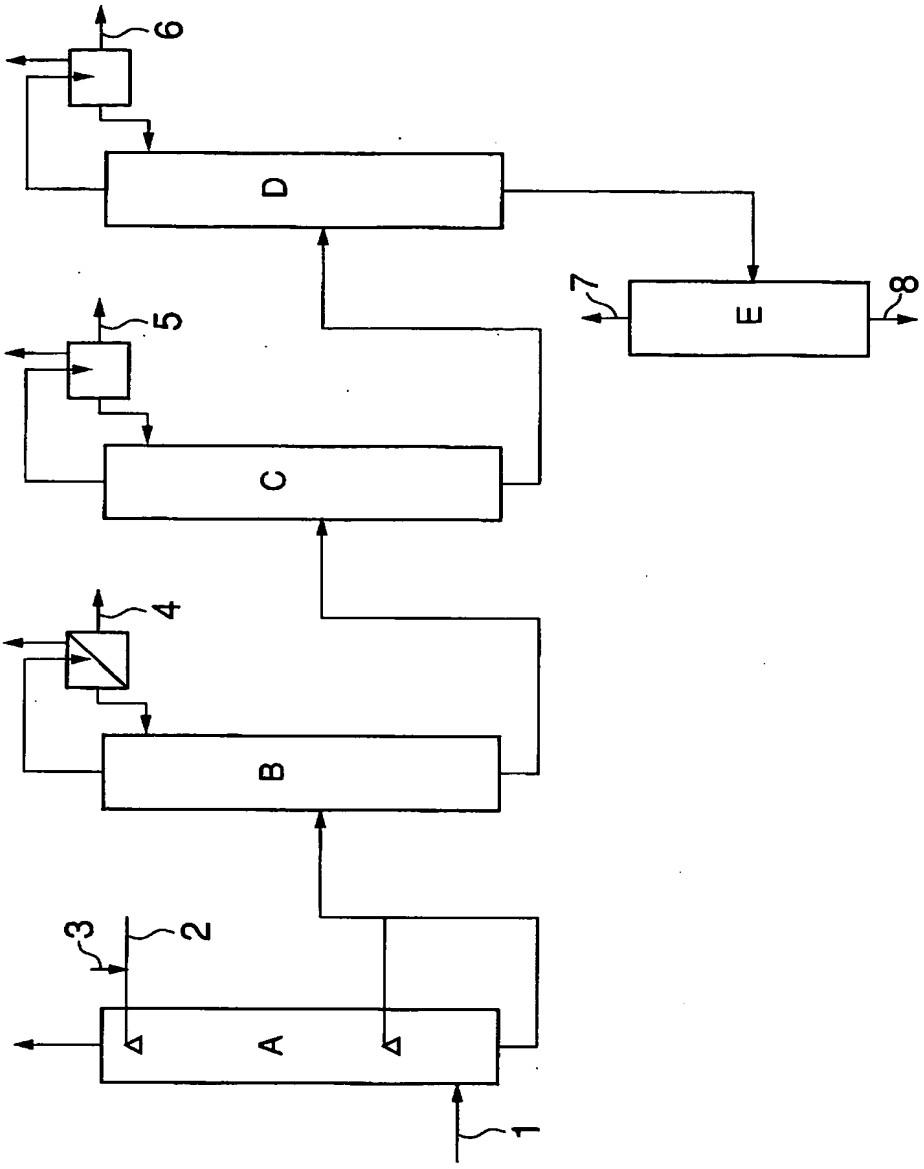
6　精製アクリル酸抜出管

7　軽沸留分抜出管

8　重質成分抜出管

【書類名】　図面

【図１】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　炭化水素の気相接触酸化反応により得られた（メタ）アクリル酸を含む反応生成ガスから、精製された（メタ）アクリル酸を収率よく取得する。

【解決手段】　反応生成ガスを水で吸収する捕集工程、得られた（メタ）アクリル酸溶液から水及び低沸点成分を除去して粗（メタ）アクリル酸とする予備精製工程、及び粗（メタ）アクリル酸を減圧蒸留して精製された（メタ）アクリル酸を取得する精製工程の各工程を経て（メタ）アクリル酸を製造するに際し、予備精製工程又は精製工程の真空源で発生する（メタ）アクリル酸を含む廃水を用いて重合禁止剤溶液を調製し、これを捕集工程以降の工程に供給する。

【選択図】　　なし

特願２００１－３６０４３６

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　［０００００５９６８］

１．変更年月日　１９９４年１０月２０日
［変更理由］　名称変更
住　所　東京都千代田区丸の内二丁目５番２号
氏　名　三菱化学株式会社

２．変更年月日　２００３年１０月１０日
［変更理由］　住所変更
住　所　東京都港区芝五丁目３３番８号
氏　名　三菱化学株式会社